

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 101 53 713 A 1

(51) Int. Cl. 7:
C 09 J 153/02
C 09 J 7/04
B 32 B 7/10

(21) Aktenzeichen: 101 53 713.1
(22) Anmeldetag: 31. 10. 2001
(43) Offenlegungstag: 15. 5. 2003

(71) Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

(72) Erfinder:
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Dollase, Thilo, Dr., 22391 Hamburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

GB	9 30 761
US	46 93 935
US	41 64 614
US	32 99 010

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- (54) Reversible Haftklebemassen auf Basis von Acrylatblockcopolymeren
- (57) Haftklebesysteme für reversible Verklebungen, mindestens enthaltend eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer, wobei die Gewichtsanteile der Blockcopolymere in Summe zumindest 50% der Haftklebemasse ausmachen, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit (P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock (P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken (P(A) aufweisen und wobei
- P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke (P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
 - P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock (P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweist;
 - die Polymerblöcke (P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Haftklebemassen, welche mindestens eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer enthalten und reversibel vom Papier zu entfernen sind.
- 5 [0002] Reversible Haftklebemassen werden sehr vielfältig für die verschiedensten Anwendungen eingesetzt. Eine Grundvoraussetzung ist, dass sich diese Haftklebebänder nach der Verklebung wieder von den unterschiedlichen Substraten entfernen lassen und dies auch, wenn die Verklebung über einen langen Zeitraum bestand. Weiterhin sollen die Haftklebebänder rückstandsfrei und ohne das Substrat zu beschädigen entfernt werden. Kommerzielle Anwendungen sind z. B. Maskierklebebänder, Etiketten, Haftnotizzettel, Pflaster oder Schutzfilme. Die Verklebungen werden auf den 10 unterschiedlichsten Substraten vorgenommen, wie z. B. Metall, Plastik, Haut oder Papier. Reversibel soll im folgenden als die Möglichkeit verstanden werden, daß ein Haftklebestreifen zerstörungsfrei von einem Substrat wieder abgelöst werden kann.
- [0003] Die größte Herausforderung in dieser Hinsicht ist die Verklebung auf Papier, da Papier leicht zu Ausrisse beim Entfernen des Haftklebebandes neigt.
- 15 [0004] Durch die Vielzahl an kommerziellen Anwendungen wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um reversible Haftklebemassen herzustellen. Ein prinzipieller Weg stellt die Strukturierung der Haftklebemasse dar, wobei hier die Reversibilität durch Verringerung der Haftklebefläche erzeugt wird. Eine Möglichkeit für diesen Weg wird in der WO 85/04602 A1 beschrieben. Hier wird ein Haftklebeband mit gegebener Klebkraft genommen, die Verklebungsfläche durch ein spezielles Raster/Struktur reduziert und somit die Klebkraft des Haftklebebandes abgesenkt.
- 20 [0005] Ein ähnlicher Weg wurde in der US 4,587,152 beschrieben. Hier wurde ein Haftklebeblatt im Siebdruckverfahren hergestellt. Je nach erzeugter Struktur lassen sich die Haftklebeeigenschaften steuern.
- [0006] In der US 5,194,299 werden Haftklebeinseln aufgetragen, wobei hierfür bevorzugt das Sprayverfahren angewendet wird. 10 bis 85% der Fläche werden somit durch die Haftklebemasse abgedeckt. Weiterhin können hier die klebtechnischen Eigenschaften durch die Populationsdichte dieser Inseln gesteuert werden.
- 25 [0007] In der US 4,889,234 werden Haftklebeetiketten beansprucht. Auch hier wird zur Reduzierung der Haftklebefläche eine Struktur in der Klebemasse erzeugt.
- [0008] Die obengenannten Techniken bedienen sich alle der selben Technik. Die Haftklebefläche bekommt reversible Verklebungseigenschaften durch die Verringerung der aktiven Haftklebeoberfläche. Die Fläche wird wiederum reduziert durch unterschiedliche technische Beschichtungsverfahren, wie z. B. Siebdruck, Spray-Coating oder Mikrostrukturierung.
- 30 [0009] Es werden jedoch keine Beschichtungsverfahren beschrieben, wo Haftklebemassen direkt nach der konventionellen Beschichtung aus Lösung oder aus der Schmelze in ein System übergeht, welches aus klebrigen und nichtklebrigen Segmenten besteht. Weiterhin bedarf es immer eines zusätzlichen Verfahrens zur Strukturierung.
- 35 [0010] Neben der Strukturierung durch Beschichtung/Raster kann durch die gezielte Vernetzung ebenfalls eine Struktur erzielt werden und somit die Reversibilität einer Haftklebemasse erreicht werden. In der US 4,599,265 werden Acrylathatklebemassen beschrieben, die segmentiert vernetzt werden. Für dieses Verfahren lässt sich ebenfalls eine konventionelle Lösungsmittelbeschichtung einsetzen, wenn auch die nachträgliche Strukturierung durch Vernetzung technisch sehr aufwendig ist.
- 40 [0011] In der US 6,123,890 wird wiederum ein mikrostrukturiertes Haftklebeband beschrieben, welches eine sehr gute Repositionierbarkeit aufweist, sowie ein dazugehöriges Herstellverfahren. In dem beschriebenen Herstellverfahren wird die Haftklebemasse auf ein strukturiertes "Molding Tool" aufgebracht, wo es die Struktur annimmt, um anschließend mit der unveränderten Struktur auf ein Substrat aufgebracht zu werden. Das strukturierte Haftklebeband wird somit im Transferverfahren hergestellt.
- [0012] Auch dieses Verfahren weist gegenüber den obengenannten Verfahren und Polymeren den Nachteil auf, dass 45 die Strukturierung erst durch ein technisches Raster vorgenommen werden muss.
- [0013] Neben der Strukturierung besteht ein weiterer Ansatz zur Herstellung reversibler Haftklebemassen. Generell besteht die Möglichkeit, Haftklebemassen chemisch zu modifizieren, so dass die Klebkraft absinkt. Eine chemische Lösung besteht in Haftklebebändern mit gepropften Polysiloxaneinheiten, beschrieben in der US 4,693,935. Diese Methode offeriert zwar ein Polymer mit Reversibilität, aber die klebtechnischen Eigenschaften lassen sich nur schlecht steuern.
- 50 [0014] Es besteht somit der Bedarf für eine reversible Haftklebemasse, die sowohl die Ansätze der chemischen Modifizierung sowie der technischen Strukturierung miteinander verknüpft. Einfache technische Verfahren bevorzugen eine konventionelle Lösungsmittelbeschichtung bzw. Beschichtung aus der Schmelze.
- [0015] Aufgabe dieser Erfindung ist es daher, verbesserte reversibel verklebbare Haftklebebänder zur Verfügung zu 55 stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen.
- [0016] Überraschenderweise und für den Fachmann nicht vorhersehbar wird die Aufgabe gelöst durch die erfundungsgemäßen Haftklebemassen, wie sie im Hauptanspruch sowie in den Unteransprüchen dargestellt sind. Es handelt sich um eine Haftklebemasse, welche selbstständig ohne technische Modifikation durch Selbstorganisation klebrige und nichtklebrige Segmente ausbilden kann. Weiterhin betreffen die Ansprüche die Verwendung derartiger Haftklebemassen.
- 60 [0017] Diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie auf eine Haftklebemasse auf Basis von Acrylatblockcopolymeren beruhen, welche die oben genannten Vorgaben erfüllt und sich insbesondere durch die folgenden Kriterien auszeichnet:
- Nutzungsmöglichkeit einer großen Anzahl von Monomeren für die Synthese der Haftklebemasse, so daß eine breite Palette von Haftklebeeigenschaften durch die chemische Zusammensetzung eingestellt werden kann,
 - vielfache Wiederverwendbarkeit der Haftklebebänder,
 - Ermöglichung der Herstellung dicker, hoch kohäsiver Haftklebemasseschichten ohne zusätzliche Vernetzung, wie sie repositionierbare Haftklebebänder erforderlich sein kann,

DE 101 53 713 A 1

- Wahlmöglichkeit bei Einsatz der Comonomere, welche eine Steuerung der Wärmescherfestigkeit ermöglicht, insbesondere auch eine anhaltend gute Kohäsion und damit Halteleistung bei hohen Temperaturen ($> +60^\circ\text{C}$).
- Reversibilität auf verschiedenen Oberflächen, wobei insbesondere Papierverklebungen vorgenommen werden können

[0018] Die erfindungsgemäßen Systeme auf Basis von acrylatblockcopolymehaltigen Haftklebemassen, die Gegenstand dieser Erfindung sind, weisen einen für rückstands- und zerstörungsfreies Ablösen auf.

[0019] Als reversible Systeme werden hier und im folgenden einseitig oder doppelseitig haftklebrige Selbstklebefolien und -streifen, welche zur Fixierung auf einem Material oder zur Fixierung zweier Materialien miteinander verwendet werden und bei welchen selbst nach einer langen Verklebung wieder rückstands- und zerstörungsfrei abgelöst werden kann.

[0020] Der Hauptanspruch betrifft dementsprechend Haftklebesysteme für reversible Verklebungen, mindestens enthaltend eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer, wobei die Gewichtsanteile der Blockcopolymeren in Summe mindestens 50% der Haftklebemasse ausmachen, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweist und wobei

- P(A) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von $+20^\circ\text{C}$ bis $+175^\circ\text{C}$ aufweisen,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis $+10^\circ\text{C}$ aufweist,
- die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind,
- die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

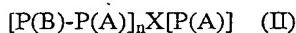
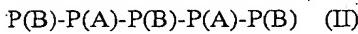
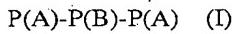
[0021] Mit den (Co)Polymeren P*(A) und P*(B) seien diejenigen Homo- oder Copolymeren bezeichnet, die zu den korrespondierenden Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B) eine entsprechende chemische Struktur und einen entsprechenden Aufbau besitzen, ohne aber als Block an einen oder mehrere weitere Blöcke gebunden zu sein. Die bei den Polymerblöcken vorhandenen Verknüpfungsstellen zu weiteren Polymerblöcken sind bei den (Co)Polymeren P*(A) und P*(B) abgesättigt, insbesondere durch Wasserstoff.

[0022] Unter Erweichungstemperatur wird in diesem Zusammenhang bei amorphen Systemen die Glasübergangstemperatur und bei semikristallinen Polymeren die Schmelztemperatur verstanden. Glastemperaturen werden als Ergebnisse aus quasistatischen Verfahren wie z. B. Differential Scanning Calorimetry (DSC) angegeben.

[0023] Die Oberflächenspannung ist gegen Luft unter Normbedingungen gemessen, das heißt bei 50% Luftfeuchtigkeit, einer Temperatur von 23°C und Normaldruck. Oberflächenspannungen von Klebemassen können durch Untersuchung des Be- bzw. Entnetzungsverhaltens einer Probesubstanz mit bekannter Oberflächenspannung auf einem Teststreifen bestimmt werden. Insbesondere Kontaktwinkelmessungen liefern sehr aussagekräftige Informationen.

[0024] Als allgemeine Literaturreferenz für Oberflächenspannungen sei auf A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, 5. Aufl., 1990, Wiley, New York verwiesen.

[0025] Als im erfinderischen Sinne besonders vorteilhaft haben sich reversible Systeme herausgestellt, bei denen der Aufbau zumindest eines Blockcopolymers durch eine oder mehrere der folgenden allgemeinen Formeln beschrieben werden kann:



- wobei $n = 3$ bis 12, $m = 3$ bis 12 und X eine multifunktionelle Verzweigungseinheit darstellt, also ein chemisches Bauelement, über das verschiedene Polymerarme miteinander verknüpft sind.
- wobei die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von $+20^\circ\text{C}$ bis $+175^\circ\text{C}$ aufweisen,
- wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis $+10^\circ\text{C}$ aufweisen,
- und wobei die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

[0026] Bevorzugt sind mehrere, besonders bevorzugt alle Polymerblöcke nach einer oder mehreren der Formeln (I) bis (IV) zu beschreiben.

[0027] Bei den Polymerblöcken P(A), wie sie im Hauptanspruch oder in den vorteilhaften Ausführungsformen beschrieben sind, kann es sich um Polymerketten einer einzigen Monomersorte aus der Gruppe A oder um Copolymeren aus

Monomeren verschiedener Strukturen aus der Gruppe A handeln. Insbesondere können die eingesetzten Monomere A in ihrer chemischen Struktur und/oder in der Seitenkettenlänge variieren. Die Polymerblöcke umfassen somit die Spanne zwischen vollkommen homogenen Polymeren über Polymere aus Monomeren gleicher chemischer Grundstruktur, aber unterschiedlicher Kettenlänge und solchen gleicher Kohlenstoffzahl, aber unterschiedlicher Isomerie bis hin zu statistisch polymerisierten Blöcken aus unterschiedlich langen Monomeren mit unterschiedlicher Isomerie aus der Gruppe A. Das entsprechende gilt für die Polymerblöcke P(B) bezüglich der Monomere aus der Gruppe B.

[0028] Die Einheit P(A)-P(B)-P(A) kann dabei sowohl symmetrisch [entsprechend P¹(A)-P(B)-P²(A) mit P¹(A) = P²(A)] als auch unsymmetrisch [etwa entsprechend der Formel P³(A)-P(B)-P⁴(A) mit P³(A) ≠ P⁴(A), wobei aber sowohl P³(A) als auch P⁴(A) jeweils Polymerblöcke im Sinne der Definition für P(A) seien] aufgebaut sein.

[0029] Eine vorteilhafte Ausführung ist es, wenn die Blockcopolymere einen symmetrischen Aufbau derart aufweisen, daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(A) und/oder daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(B) vorliegen.

[0030] P³(A) und P⁴(A) können sich insbesondere in ihrer chemischen Zusammensetzung und/oder ihrer Kettenlänge unterscheiden.

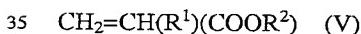
[0031] Als Monomere für den Elastomerblock P(B) werden vorteilhaft Acrylmonomere eingesetzt. Hierfür sind prinzipiell alle dem Fachmann geläufigen Acrylverbindungen, welche sich zur Synthese von Polymeren eignen, einsetzbar. Bevorzugt werden solche Monomere gewählt, welche Glasübergangstemperaturen des Polymerblocks P(B) auch in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Monomeren von kleiner +10°C bedingen und die Oberflächenspannung absenken.

[0032] Entsprechend können bevorzugt die Vinylmonomere gewählt werden. Zur Erzielung einer Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von T_G ≤ 10°C werden entsprechend dem vorstehend und im weiteren gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der Gleichung (G1) (in Analogie zur Fox-Gleichung, vgl. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G-Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

[0033] Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und T_{G,n} die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in K.

[0034] Für die Präparation der Polymerblöcke P(B) werden vorteilhaft zu 75 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate der allgemeinen Struktur



eingesetzt, wobei R¹ = H oder CH₃ und R² = H oder lineare, verzweigte oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 30, insbesondere mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, und gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% Vinylverbindungen (VI), welche günstigerfalls funktionelle Gruppen enthalten.

[0035] Acrylmonomere, die sehr bevorzugt im Sinne der Verbindung (V) als Komponenten für Polymerblöcke P(B) eingesetzt werden, umfassen Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 18 C-Atomen. Spezifische Beispiele für entsprechende Verbindungen sind, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, deren verzweigte Isomere, wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat und Isooctylacrylat sowie cyclische Monomere wie z. B. Cyclohexyl- oder Norbornylacrylat und Isobornylacrylat.

[0036] Weiterhin können optional als Monomere im Sinne der Definition (VI) für Polymerblöcke P(B) Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen eingesetzt werden: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, sowie Vinylverbindungen, die aromatische Zyklen und Heterozyklen in α-Stellung enthalten. Auch hier seien beispielhaft ausgewählte erfundungsgemäß einsetzbare Monomere genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Butylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril.

[0037] Als besonders bevorzugte Beispiele für vinylgruppenhaltige Monomere im Sinne der Definition (VI) für den Elastomerblock P(B) eignen sich weiterhin Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, n-Methylolacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid und Glycidylmethacrylat, um nur einige zu nennen.

[0038] Für die Reversibilität der Haftklebemasse ist die Oberflächenspannung der einzelnen Polymerblöcke essentiell. Beispiele für die Oberflächenspannungen von einzelnen Polymeren sind Poly-n-Butylacrylat mit 28 mJ/m², Polystyrol mit 36 mJ/m², Polymethylacrylat mit 41 mJ/m² und Polymethylmethacrylat mit 41 mJ/m². Die Auswahl der Monomere wird entsprechend der Oberflächenspannung der einzelnen Monomere getroffen, wobei diese unterhalb 45 mJ/m² liegt. (Oberflächenspannung als physikalische Grundlage für die Oberflächenstruktur von Polymer Blends und Blockcopolymeren s. Lit.: F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, Polymer Surfaces, 1998, Wiley, New York)

[0039] In den Beispielen sind Polymere beschrieben, in denen die Oberflächenspannung des Polymerblock P(A) größer ist als die des Polymerblocks P(B). Dies ist eine bevorzugte Auslegung der Erfindung. Gegenstand dieser Erfindung ist aber auch eine Auslegung, dass die Oberflächenspannung des Polymerblock P(A) kleiner oder gleich ist als die des Polymerblocks P(B).

[0040] Generell ist von mehrphasigen Polymersysteme wie Polymer Blends und mikrophasenseparierten Blockcopolymeren, die im einfachsten Fall aus zwei Monomersorten aufgebaut sind, bekannt, dass sich an einer Polymer/Luft-Grenzschicht die Phase niedrigerer Oberflächenenergie anreichert. Dies kann bei geeigneter Kombination der verwende-

ten Monomerpaare zu einer kompletten Oberflächenbedeckung mit einer Phase führen. Im allgemeinen stellt sich aber nur eine Anreicherung dieser Phase im Vergleich mit der Zusammensetzung im Bulk ein. Da die Klebeigenschaften einer Haftklebemasse u. a. durch die Zusammensetzung an der Oberfläche und speziell der Dynamik der einzelnen Phasen abhängen, wird klar, dass man durch Unterschiede in der Erweichungstemperatur und Oberflächenenergie der Einzelkomponenten ein wirkungsvolles Steuerelement zur Verfügung hat, um die Klebeigenschaften gezielt einzustellen und so reversibles Wiederablösen von verschiedenen Substraten zu erreichen.

[0041] Besonders bevorzugt sind für diese Anforderungen solche Monomerklassen, die sich durch chemische Modifikation, wie beispielsweise Seitengruppenvariation, unterscheiden und damit zu verschiedenen Oberflächenenergien im Polymer führen. Daher eignen sich in besonderem Maße Polyacrylate und Polymethacrylate, bei denen über die Comonomerzusammensetzung die Oberflächenenergie leicht gesteuert werden kann. 10

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfinderischen reversiblen Systeme enthält einer oder enthalten mehrere der Polymerblöcke eine oder mehrere aufgepropfte Seitenketten. Dabei wird nicht eingeschränkt, ob solche Systeme durch einen graft-from-(Aufpolymerisation einer Seitenketten ausgehend von einem bestehenden Polymerrückgrat) oder graft-to-Prozeß (Anbindung von Polymerketten an ein Polymerrückgrat über polymeranaloge Reaktionen) erhalten werden. 15

[0043] Insbesondere zur Herstellung solcher Blockcopolymere können als Monomere B derart funktionalisierte Monomere eingesetzt werden, die einen graft-from-Prozeß zum Aufpropfen von Seitenketten ermöglichen. Hier sind insbesondere Acryl- und Methacrylmonomere zu nennen, die als Funktionalisierung Halogene tragen oder alle anderen funktionellen Gruppen, die beispielsweise einen ATRP-Prozeß (Atom Transfer Radical Polymerization) erlauben. In diesem Zusammenhang sei auch die Möglichkeit genannt über Makromonomere gezielt Seitenketten in die Polymerketten einzuführen. Die Makromonomere können wiederum aufgebaut sein entsprechend der Monomere B. 20

[0044] In einer speziellen Ausführung dieser Erfindung sind eine oder mehrere funktionelle Gruppen in die Polymerblöcke P(B) eingebaut, die eine strahlenchemische Vernetzung der Polymerblöcke insbesondere mittels UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit schnellen Elektronen erlauben. Als Monomereinheiten können mit dieser Zielsetzung insbesondere Acrylester genutzt werden, welche einen ungesättigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester. Neben Acrylmonomeren lassen sich sehr vorteilhaft als Monomere für den Polymerblock P(B) auch Vinylverbindungen mit während der (radikalischen) Polymerisation des Polymerblocks P(B) nicht reaktiven Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele für entsprechende Comonomere sind Isopren und/oder Butadien, aber auch Chloropren. 25

[0045] Ausgangsmonomere für die Polymerblöcke P(A) werden bevorzugt derart ausgewählt, daß die resultierenden Polymerblöcke P(A) mit den Polymerblöcken P(B) nicht mischbar sind und entsprechend Mikrophasenseparation eintritt. Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Monomere A eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Isobornylacrylat. Besonders bevorzugte Beispiele sind Methylmethacrylat und Styrol, wobei diese Aufzählung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. 30

[0046] Weiterhin können die Polymerblöcke P(A) aber auch als Copolymer aufgebaut sein, das zu mindestens 75% aus den vorstehenden Monomeren A, das zu einer hohen Erweichungstemperatur führt, oder einem Gemisch dieser Monomere bestehen kann, aber bis zu 25% Monomere B enthält, die zu einer Erniedrigung der Erweichungstemperatur des Polymerblocks P(A) führen und/oder die Oberflächenergie weiter reduzieren. In diesem Sinne seien beispielhaft aber nicht ausschließlich Alkylacrylate genannt, die entsprechend der Struktur (V) und dem hierzu gesagten definiert sind. 40

[0047] In einer weiteren günstigen Ausführungsform der erfinderischen Haftklebemasse sind Polymerblöcke P(A) und/oder P(B) derart funktionalisiert, daß eine thermisch initiierte Vernetzung durchgeführt werden kann. Als Vernetzer können unter anderem in günstiger Weise gewählt werden: Epoxide, Aziridine, Isocyanate, Polycarbodiimide und Metallchelate, um nur einige zu nennen.

[0048] Ein bevorzugtes Charakteristikum der für die erfundungsgemäßen Haftklebesysteme eingesetzten Blockcopolymere ist, daß ihre Molmasse M_n zwischen ca. 10.000 und ca. 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 30.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 50.000 g/mol und 300.000 g/mol liegt. Der Anteil der Polymerblöcke P(A) liegt vorteilhaft zwischen 5 und 49 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers, bevorzugt zwischen 7,5 und 35 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent. Die Polydispersität des Blockcopolymers liegt bevorzugt bei kleiner 3, gegeben durch den Quotienten aus Massenmittel M_w und Zahlenmittel M_n der Molmassenverteilung. 45

[0049] Die Verhältnisse der Kettenlängen der Blockcopolymere P(A) zu denen der Blockcopolymere P(B) werden in sehr vorteilhafter Vorgehensweise so gewählt, daß die Blockcopolymere P(A) als disperse Phase ("Domänen") in einer kontinuierlichen Matrix der Polymerblöcke P(B) vorliegen. Dies ist bevorzugt der Fall bei einem Gehalt an Polymerblöcken P(A) von kleiner als 25 Gew.-%. Die Domänen können bevorzugt kugelförmig oder verzerrt kugelförmig vorliegen. Die Ausbildung von hexagonal gepackten zylindrischen Domänen der Polymerblöcke P(A) ist ebenfalls im erfinderischen Sinne möglich. In einer weiteren Ausführungsform zielt man auf eine asymmetrische Gestaltung der Triblockcopolymere, wobei in linearen Systemen die Blocklängen der endständigen Polymerblöcke P(A) unterschiedlich sind. Die Kugelmorphologie ist besonders zu bevorzugen, wenn eine Erhöhung der inneren Festigkeit der Haftklebemasse nötig ist, sowie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. 55

[0050] In einer erfinderisch besonders bevorzugten Auslegung wird das M_N Molekulargewicht des Mittelblocks P(B) auf 200.000 g/mol begrenzt, da durch die kürzeren Polymersegmente zwischen den Hartblöcken P(A) diese sich zu einer größeren Zahl an die Oberfläche bewegen und somit der Siebdruck-Effekt durch die Hartdomänen besonders ausgeprägt ist. 60

[0051] Weiterhin kann es vorteilhaft sein, Blends der obengenannten Blockcopolymere mit Diblockcopolymeren P(A)-P(B) einzusetzen, wobei zur Herstellung der entsprechenden Polymerblöcke P(A) und P(B) die gleichen Monomere wie oben genutzt werden können. Außerdem kann es von Vorteil sein, der aus den Blockcopolymeren, insbesondere aus Triblockcopolymeren (I), oder der aus einem Blockcopolymer/Diblockcopolymer-Blend bestehenden Haftkle- 65

DE 101 53 713 A 1

bemasse zur Verbesserung ihrer Eigenschaften Polymere P'(A) und/oder P'(B) zuzusetzen.

[0052] Dementsprechend betrifft die Erfindung weiterhin reversible Systeme, bei denen die Haftklebemasse einen Blend eines oder mehrerer Blockcopolymeren mit einem Diblockcopolymer P(A)-P(B),

- 5 - wobei die Polymerblöcke P(A) (der einzelnen Diblockcopolymeren) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungs-temperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
- wobei die Polymerblöcke P(B) (der einzelnen Diblockcopolymeren) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungs-temperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweisen,
- 10 - und wobei die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen,

und/oder mit Polymeren P'(A) und/oder P'(B),

- 15 - wobei die Polymere P'(A) Homo- und/oder Copolymeren aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymere P'(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
- wobei die Polymere P'(B) Homo- und/oder Copolymeren aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymere P'(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweisen,
- 20 - wobei die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) bevorzugt mit den Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B) mischbar sind,
- und wobei die Polymeren P'(A) und P'(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

darstellt.

25 [0053] Sofern sowohl Polymere P'(A) und Polymere P'(B) zugemischt sind, werden diese vorteilhaft derart gewählt, daß die Polymere P'(A) und P'(B) nicht homogen miteinander mischbar sind.

[0054] Als Monomere für die Diblockcopolymeren P(A)-P(B), für die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) werden bevorzugt die bereits genannten Monomere der Gruppen A und B eingesetzt.

[0055] Die Diblockcopolymeren weisen bevorzugt eine Molmasse M_n zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 30.000 und 300.000 g/mol auf. Sie besitzen vorteilhaft eine Polydispersität $D = M_w/M_n$ von nicht mehr als 3. Es ist günstig, wenn der Anteil der Polymerblöcke P(A) in Bezug auf die Zusammensetzung des Diblockcopolymers zwischen 3 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 35 Gew.-% liegt.

[0056] Vorteilhaft können auch die Diblockcopolymeren eine oder mehrere aufgepropfte Seitenketten aufweisen.

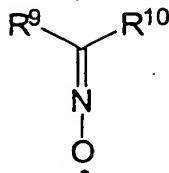
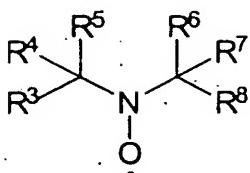
35 [0057] Typische Einsatzkonzentration von Diblockcopolymeren im Blend betragen bis zu 250 Gewichts-Teile auf 100 Gewichtsteile höhere Blockcopolymeren enthaltend die Einheit P(A)-P(B)-P(A). Die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) können als Homo- und auch als Copolymeren aufgebaut sein. Sie werden entsprechend dem oben gesagten vorteilhaft derart gewählt, daß sie mit den Blockcopolymeren P(A) beziehungsweise P(B) verträglich sind. Die Kettenlänge der Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) ist in bevorzugter Weise derart gewählt, daß sie die des mit ihr bevorzugt mischbaren bzw. assoziierbaren Polymerblocks nicht übersteigt, vorteilhaft 10% niedriger, sehr vorteilhaft 20% niedriger ist als diese. Der B-Block kann auch so gewählt werden, daß seine Länge die Hälfte der Blocklänge des B-Blocks des Triblockcopolymers nicht übersteigt.

40 [0058] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymeren können prinzipiell alle kontrolliert oder lebend verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, ebenso auch Kombinationen verschiedener kontrollierter Polymerisationsverfahren. Hierbei seien z. B., ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu besitzen, neben der anionischen Polymerisation die ATRP, die Nitroxid/TEMPO-kontrollierte Polymerisation oder mehr bevorzugt der RAFT-Prozess genannt, also insbesondere solche Verfahren, die eine Kontrolle der Blocklängen, Polymerarchitektur oder auch, aber nicht notwendigerweise, der Taktizität der Polymerkette erlauben.

45 [0059] Radikalische Polymerisationen können in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder organischer Lösungsmittel mit Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit für radikalische Prozesse beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – typischerweise zwischen 4 und 72 h.

50 [0060] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan, n-Heptan oder Cyclohexan), Ketone (wie Aceton oder Methylaceton), Siedegrenzenbenzin, aromatische Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol oder Gemische vorgenannter Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wässrigen Medien beziehungsweise Gemischen aus organischen und wässrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorteilhaft übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatoren gemische eignen sich hervorragend.

55 [0061] Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (VIIa) oder (VIIb) eingesetzt:



(VIIa)

(VIIb)

wobei $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ unabhängig voneinander gewählt werden und folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester $-COOR^{11}$, Alkoxide $-OR^{12}$ und/oder Phosphonate $-PO(OR^{13})_2$, wobei R^{11}, R^{12} oder R^{13} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0062] Verbindungen der (VIIa) oder (VIIb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau der Blockcopolymeren als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

[0063] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6,-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amyl Nitroxid

[0064] Eine Reihe weiterer Polymerisationsmethoden, nach denen die Haftklebstoffe in alternativer Vorgehensweise hergestellt werden können, lassen sich aus dem Stand der Technik wählen:

US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel $R'R''N-O-Y$ anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminoverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morphinolinen, Piperazinonen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

[0065] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode lässt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Blockcopolymeren die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

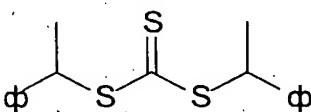
[0066] Weiterhin vorteilhaft kann das erfundungsgemäße genutzte Blockcopolymer über eine anionische Polymerisation hergestellt werden. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0067] Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur $P_L(A)-Me$ repräsentiert, wobei Me ein Metall der

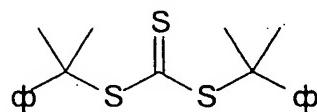
Gruppe I des Periodensystems, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium, und $P_L(A)$ ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren A ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymerblocks wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration vorgegeben. Zum Aufbau der Blockstruktur werden zunächst die Monomere A für den Aufbau eines Polymerblocks P(A) hinzugegeben, dann wird anschließend durch Zugabe der Monomere B ein Polymerblock P(B) angeknüpft und nachfolgend durch erneute Zugabe von Monomeren A ein weiterer Polymerblock P(A) anpolymerisiert, so daß ein Triblockcopolymer P(A)-P(B)-P(A) entsteht. Alternativ kann P(A)-P(B)-M durch eine geeignete difunktionelle Verbindung gekuppelt werden. Auf diesem Weg sind auch Sternblockcopolymere (P(B)-P(A))_n zugänglich. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

[0068] Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

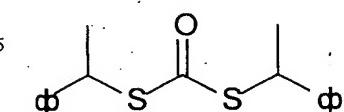
[0069] Als sehr bevorzugter Herstellprozeß wird eine Variante der RAFT-Polymerisation (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) durchgeführt. Der Polymerisationsprozeß ist z. B. in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Triblockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate der allgemeinen Struktur R^{IV}-S-C(S)-S-R^V (Macromolecules 2000, 33, 243–245), mittels derer in einem ersten Schritt Monomere für die Endblöcke P(A) polymerisiert werden. In einem zweiten Schritt wird anschließend der Mittelblock P(B) synthetisiert. Nach der Polymerisation der Endblöcke P(A) kann die Reaktion abgebrochen und reinitiiert werden. Ferner kann auch ohne Reaktionsunterbrechung sequentiell polymerisiert werden. In einer sehr vorteilhaften Variante werden beispielsweise die Trithiocarbonate (VIII) und (IX) oder die Thioverbindungen (X) und (XI) zur Polymerisation eingesetzt, wobei ϕ ein Phenylring, der unfunktionalisiert oder durch Alkyl- oder Arylsubstituenten, die direkt oder über Ester- oder Etherbrücken verknüpft sind, funktionalisiert sein kann, oder eine Cyanogruppe sein kann, oder einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest sein kann. Der Phenylring ϕ kann optional einen oder mehrere Polymerblöcke, beispielsweise Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren oder Poly(meth)acrylat, das entsprechend der Definition für P(A) oder P(B) aufgebaut sein kann, oder Polystyrol tragen, um nur einige zu nennen. Funktionalisierungen können beispielsweise Halogene, Hydroxygruppen, Epoxidgruppen, stickstoff- oder schwefelenthaltende Gruppen sein, ohne daß diese Liste Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.



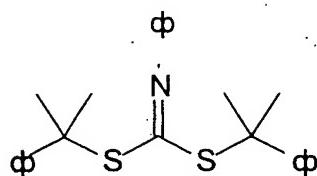
(VIII)



(IX)



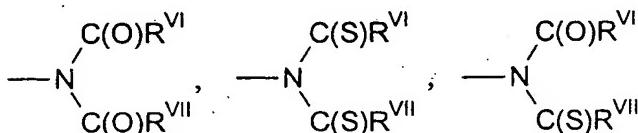
(X)



(XI)

[0070] Außerdem können Thioester der allgemeinen Struktur R^{IV}-C(S)-S-R^V zum Einsatz kommen, insbesondere, um asymmetrische Systeme herzustellen. Dabei können R^{IV} und R^V unabhängig von einander gewählt werden und R^{IV} ein Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iv) und R^V ein Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iii) sein kann:

- 55 i) C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₈ Alkenyl, C₂- bis C₁₈-Alkinyl, jeweils linear oder verzweigt; Aryl-, Phenyl-, Benzyl-, aliphatische und aromatische Heterozyklen.
ii) -NH₂, -NH-R^{VI}, -NR^{VI}R^{VII}, -NH-C(O)-R^{VI}, -NR^{VI}-C(O)-R^{VII}, -NH-C(S)-R^{VI}, -NR^{VI}-C(S)-R^{VII},



65 wobei R^{VI} und R^{VII} unabhängig voneinander gewählte Reste aus der Gruppe i) sind.

iii) -S-R^{VIII}, -S-C(S)-R^{VIII}, wobei R^{VIII} ein Rest aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann.

iv) -O-R^{VIII}, -O-C(O)-R^{VIII}, wobei R^{VIII} ein Rest gewählt aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann.

[0071] In Verbindung mit den obengenannten kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden Initiatorsysteme bevorzugt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxoinitiatoren. Prinzipiell eignen sich hierfür jedoch alle für Acrylate bekannten üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E19a, S. 60ff beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise angewendet. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-tert-butylperoxid, Azodiisobutyronitril, Diisopropylpercarbonat, tert-Butylperoctoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Variante wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexylnitril) (Vazo 88®, DuPont®) oder 2,2-Azo-bis-(2-methylbutannitril) (Vazo 67®, DuPont®) verwendet. Weiterhin können auch Radikalquellen verwendet werden, die erst unter UV-Bestrahlung Radikale freisetzen.

[0072] Beim konventionellen RAFT-Prozess wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert (WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze lassen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebemassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der hohe Anteil an Restmonomeren die kleintechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkonzentrationsprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebander ein sehr hohes Ausgasungsverhalten zeigen würden. Erfindungsgemäß wird das Lösemittel bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder unter verminderter Druck abgezogen, wozu beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt werden können, die bevorzugt das Lösemittel in verschiedenen oder gleichen Vakuumstufen abdestillieren und über eine Feedvorwärmung verfügen.

[0073] Zur vorteilhaften erfindungsgemäßen Weiterentwicklung können den blockcopolymerhaltigen Haftklebemassen Kleharze beigemischt werden. Prinzipiell lassen sich alle in dem entsprechenden Polyacrylatmittelblock P(B) löslichen Harze verwenden. Geeignete Kleharze umfassen unter anderem Kolophonum und Kolophoniumderivate (Kolophoniumester, auch durch z. B. Disproportionierung oder Hydrierung stabilisierte Kolophoniumderivate), Polyterpenharze, Terpenphenolharze, Alkylphenolharze, aliphatische, aromatische und aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffharze, um nur einige zu nennen. Vorrangig werden Harze gewählt, die vorzugsweise mit dem Elastomerblock verträglich sind. Der Gewichtsanteil der Harze am Blockcopolymer beträgt typischerweise bis zu 40 Gew.-%, mehr bevorzugt bis zu 30 Gew.-%.

[0074] Für eine spezielle Art der Ausführung der Erfindung können auch Harze verwendet werden, die mit dem Polymerblock P(A) verträglich sind.

[0075] Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Titan-dioxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z. B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt werden.

[0076] Bevorzugt wird die innere Festigkeit (Kohäsion) der Haftklebemasse durch die physikalische Vernetzung der Polymerblöcke P(A) erzeugt. Die so erhaltene physikalische Vernetzung ist typischerweise thermoreversibel. Für eine nichtreversible Vernetzung können die Haftklebemassen zusätzlich chemisch vernetzt werden. Hierzu können die acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebemassen, welche für die erfindungsgemäßen reversiblen Systeme eingesetzt werden, optional verträgliche Vernetzer-substanzen enthalten. Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunktionelle Acrylate lassen sich vorteilhaft als Vernetzer für eine actinische Bestrahlung verwenden.

[0077] Zur optionalen Vernetzung mit UV-Licht werden den polyacrylathaltigen Blockcopolymeren, welche in den erfindungsgemäßen Systemen zum Einsatz kommen, UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte α -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.

[0078] Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxyalkylphenon-, Phenylcyclohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Azobenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluoren, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkoxygruppen und/oder einer oder mehreren Amino-gruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend kann Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London zu Rate gezogen werden.

[0079] Prinzipiell ist es auch möglich, die erfindungsgemäß eingesetzten Haftklebemassen mit Elektronenstrahlen zu vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhone, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

[0080] Die reversiblen Systeme können insbesondere wie folgt aufgebaut sein:

- 5 a) einschichtige Klebstofffolien bestehend aus einer Haftklebeschicht, welche als Basispolymer ein oder mehrere Acrylat-Blockcopolymere enthält.
 b) mehrschichtige Klebstofffolien, welche als Haftklebeschicht ein- oder beidseitig eine solche auf Basis von Acrylat-Blockcopolymeren nutzt.

10

a) Einschichtige Produktaufbauten

[0081] Auf Grund der hohen Kohäsion der Acrylatblockcopolymere können acrylatblockcopolymerhaltige Selbstklebestreifen oder -folien aus einer Einzelschicht a (Fig. 1) mit einer Dicke von bis zu mehreren Millimetern hergestellt werden. Infolge der intrinsischen UV-Stabilität benötigen entsprechende Selbstklebestreifen/-folien keine oder nur sehr geringe Mengen an Lichtschutzmitteln. Wasserklar transparente Ausführungsformen hoher Lichtstabilität sind daher leicht zugänglich.

b) Mehrschichtaufbauten

20

[0082] Des weiteren können basierend auf die erfundungsgemäßen Acrylatblockcopolymere enthaltenden reversiblen Systeme mehrschichtige Selbstklebestreifen/-folien genutzt werden, z. B. zweischichtige, dreischichtige oder auch Multischichtsysteme (siehe Fig. 2: Dreischichtaufbau; Fig. 3: Zweischichtaufbau).

25

[0083] Die erfundungsgemäßen reversiblen Systeme sind gleichfalls nutzbar in Form von Mehrschichtaufbauten, welche Schichten beinhalten, die keine der wie zuvor beschriebenen Acrylatblockcopolymere enthalten. Entsprechende dreischichtige Selbstklebebander enthalten z. B. eine Mittelschicht b und zwei Deckschichten a und a' (Fig. 2). Schicht b kann beispielsweise Elastomere wie Naturkautschuk, synthetisches Polyisopren, Polybutadien oder thermoplastische Elastomere wie Styrolblockcopolymere (z. B. Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Butadien-Styrol bzw. deren hydrierte Analoga Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol und Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol) bzw. die zu vorgenannten Styrolblockcopolymeren analogen PMMA-haltigen Polymere Poly(MMA-Isopren-MMA), Poly(MMA-Butadien-MMA), Poly(MMA-Ethylen/Propylen-MMA) und Poly(MMA-Ethylen/Butylen-MMA) in reiner oder in mit Harzen und/oder anderen Additiven abgemischter Form enthalten. Weiterhin kann die Mittelschicht b auch Trägerfolien, Schäume, Vliese, Papiere, Metallfolien und weitere üblicher Weise in der Herstellung von Haftklebemassen verwendeten Trägermaterialien eingesetzt werden.

30

[0084] Die Deckschichten a und a' bestehen aus acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebemassen, wie sie vorstehend beschrieben sind, wobei a und a' von gleichem oder unterschiedlichem Aufbau sein kann. Acrylatblockcopolymerhaltige Deckschichten können unterschiedliche oder gleiche Dicken aufweisen und sind typischerweise mindestens 10 µm, mehr bevorzugt mindestens 25 µm dick.

35

[0085] Reversible Systeme in Form von Zweischichtsystemen bestehen aus zwei Schichten a und b (Fig. 3).

40

[0086] Schicht b kann beispielsweise aus Elastomeren wie z. B. Naturkautschuk oder thermoplastischen Elastomeren wie z. B. Acrylatblockcopolymeren oder Styrolblockcopolymeren mit Polydien-Mittelblöcken in reiner oder mit Harzen und/oder anderen Additiven abgemischter Form aufgebaut sein. Schicht b ist insbesondere durch eine Dicke von mindestens 10 µm gekennzeichnet, bevorzugt durch eine Dicke von nicht weniger als 25 µm, mehr bevorzugt durch eine Dicke von nicht weniger als 100 µm.

45

[0087] Die Deckschicht besteht aus acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebemassen, wie sie vorstehend beschrieben sind. Die Deckschicht weist typischerweise eine Dicke von nicht weniger als 10 µm, mehr bevorzugt nicht weniger als 25 µm auf.

50

[0088] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von haftklebrigen Systemen, welche mindestens eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer enthalten, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweisen und wobei

55

- P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen;
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweist,
- die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind,
- und die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von ≤ 45 mJ/m² besitzen,

für reversible Verklebungen, insbesondere für Verklebungen auf Papier. Hierbei lässt sich das Klebeband restlos wieder von dem Substrat ablösen, ohne dieses zu beschädigen und ohne Klebstoff-Rückstände auf dem Substrat zu hinterlassen.

[0089] Sehr vorteilhaft wird hier die Haftklebemasse aus Anspruch 1 oder aus einem der Unteransprüche verwendet.

65

DE 101 53 713 A 1

Beispiele

Prüfmethoden

A. Klebkraft

[0090] Die Prüfung der Schälfestigkeit (Klebkraft) erfolgte gemäß PSTC-1. Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 100 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf eine mit graphischem Papier (Kopierpapier der Firma ROTOKOP, 80 g/m²) abgedeckte PE-Platte durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Die Platte wird eingespannt und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min abgezogen.

5

10

B. Klebkraft – Aufziehverhalten

[0091] Die Prüfung der Schälfestigkeit (Klebkraft) erfolgte gemäß PSTC-1. Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 100 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf eine mit graphischem Papier (Kopierpapier der Firma ROTOKOP, 80 g/m²) abgedeckte PE-Platte durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Nach 72 h Verklebung wird die Platte eingespannt und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min abgezogen.

15

20

C. Reversibilität

[0092] Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 100 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird mit einer Länge von 15 cm auf sich selbst gefaltet und durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Unmittelbar danach werden die Klebeflächen per Hand voneinander getrennt, wobei durch Wahl der Abzugsgeschwindigkeit die Reversibilität der einzelnen Proben beurteilt wird. Der Test wird bestanden, wenn sich die Haftklebefilme ohne Beschädigung und großen Kraftaufwand voneinander trennen lassen.

25

30

D. Gelpermeationschromatographie (GPC)

[0093] Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydisperistät PD erfolgte durch Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0.1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25°C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 µ, 10³ Å, ID 8.0 mm × 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 µ, 10³ sowie 10⁵ und 10⁶ mit jeweils ID 8.0 mm × 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1.0 ml pro Minute. Es wurde gegen Polystyrol-Standards gemessen.

35

E. Atomic Force Microscopy (AFM)

[0094] Die AFM Messungen wurden mit dem Rafterkraftmikroskop Explorer der Fa. Topometrix durchgeführt. Der Scanbereich beträgt lateral 100 µm und 10 µm in z-Richtung. Die Messungen wurden im Pulse Force Mode durchgeführt. (s. D. Sarid, Scanning Force Microscopy, In Oxford Series in Optical Science, M. Lapp, H. Stark, Eds., Oxford University Press 1991). Das Speicherzosiloskop stammt von der Fa. Tektronix; der Cantilever FMR50 von der Fa. Nanosensors ($1 \text{ N m}^{-1} < k_{\text{lever}} < 5 \text{ N m}^{-1}$).

40

45

Prüfmusterherstellung

Herstellung eines RAFT Reglers

[0095] Die Herstellung des Reglers Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonats (Formel VIII) erfolgte ausgehend von 2-Phenylethylbromid mit Dischwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid nach einer Vorschrift von Synth. Comm., 1988, 18 (13), 1531. Ausbeute 72%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ: 7,20–7,40 ppm (m, 10 H); 3,81 ppm (m, 1 H); 3,71 ppm (m, 1 H); 1,59 ppm (d, 3 H); 1,53 ppm (d, 3 H).

50

55

Herstellung von Polystyrol (PS)

[0096] In einem für die radikalische Polymerisation konventionellem 2 L Reaktor werden unter Stickstoffatmosphäre 362 g Styrol und 3,64 g Regler Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonat vorgelegt. Es wird auf 110°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67® (DuPont) initiiert. Nach 10 Stunden Reaktionszeit werden 100 g Toluol hinzugegeben. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,1 g Vazo 67® initiiert und weitere 24 Stunden polymerisiert. Während der Polymerisation steigt die Viskosität merklich an. Zur Kompensation werden 150 g Toluol als Endverdünnung nach 48 Stunden hinzugegeben. Zur Aufreinigung wurde das Polymer in 4,5 Liter Methanol gefällt; über eine Fritte abfiltriert und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

60

[0097] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 29.300 \text{ g/mol}$ und $M_w = 35.500 \text{ g/mol}$.

65

DE 101 53 713 A 1

Beispiel 1

- [0098] In einem zweiten Schritt wurden 48,5 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 64 g Stearylmethacrylat, 256 g 2-Ethylhexylacrylat und 100 g Aceton vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,1 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,1 g Vazo 67® gelöst in 10 g Aceton initiiert. Nach 10 Stunden Reaktionszeit wird mit 150 g Aceton verdünnt. Die Polymerisation wird nach 28 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.
- [0099] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 99.700 \text{ g/mol}$ und $M_w = 208.000 \text{ g/mol}$.
- [0100] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimerte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Massenauftrag bei 100 g/m².
- [0101] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

15

Beispiel 2

- [0102] In einem zweiten Schritt wurden 48,5 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 64 g Stearylmethacrylat, 256 g n-Butylacrylat und 100 g Aceton vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,1 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,1 g Vazo 67® gelöst in 10 g Aceton initiiert. Nach 10 Stunden Reaktionszeit wird mit 150 g Aceton verdünnt. Die Polymerisation wird nach 28 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.
- [0103] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 131.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 279.000 \text{ g/mol}$.
- [0104] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimerte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Massenauftrag bei 100 g/m².
- [0105] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

30

Beispiel 3

- [0106] In einem zweiten Schritt wurden 48,5 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 96 g Stearylacrylat, 222,4 g 2-Ethylhexylacrylat, 1,6 g Acrylsäure und 100 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 1,5 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,15 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 3 Stunden, 4,75 Stunden, 6 Stunden und 6,5 Stunden Reaktionszeit wird mit jeweils 50 g Aceton verdünnt. Die Polymerisation wird nach 24 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.
- [0107] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 108.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 223.000 \text{ g/mol}$.
- [0108] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimerte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Massenauftrag bei 100 g/m².
- [0109] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

45

Beispiel 4

- [0110] In einem zweiten Schritt wurden 59 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 94,1 g Stearylacrylat, 174,7 g 2-Ethylhexylacrylat und 100 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 1,5 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,15 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 3,5 Stunden wird mit 50 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) verdünnt, nach 4,5 Stunden mit 50 g Aceton, nach 6,5 Stunden mit 70 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) und nach 7,5 Stunden mit 50 g Aceton. Die Polymerisation wird nach 24 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.
- [0111] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 112.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 237.000 \text{ g/mol}$.
- [0112] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimerte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Massenauftrag bei 100 g/m².
- [0113] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B, C und E durchgeführt.

60

Beispiel 5

- [0114] In einem zweiten Schritt wurden 84 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 93 g Stearylacrylat, 173 g 2-Ethylhexylacrylat und 100 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 1,5 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,15 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,15 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,2 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 7 und 8 Stunden wird mit jeweils 100 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) verdünnt. Die Polymerisation wird nach 30 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.

DE 101 53 713 A 1

- onszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunter-verdünnt.
[0115] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 87.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 166.000 \text{ g/mol}$.
[0116] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 μm dicke geprimerte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet.
[0117] Nach dem Trocknen lag der Masseauftrag bei 100 g/m².
[0118] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B, C und E durchgeführt.

Beispiel 6

- [0119] In einem für die radikalische Polymerisation konventionellem 2 L Reaktor werden unter Stickstoffatmosphäre 40 g Acrylsäure, 40 g 2-Ethylhexylacrylat, 1,2 g Regler Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonat und 80 g Aceton vorgelegt. Es wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,2 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 1,5 Stunden Reaktionszeit wird mit 0,2 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton nachinitiiert. Nach 5 und 7 Stunden Reaktionszeit wird mit jeweils 50 g Aceton verdünnt.
[0120] Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird eine Probe entnommen.
[0121] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 30.100 \text{ g/mol}$ und $M_w = 35.300 \text{ g/mol}$.
[0122] Die Polymerisation wird im gleichen Reaktor nach 24 h Reaktionszeit fortgesetzt. Zum Polymer werden 320 g 2-Ethylhexylacrylat, 80 g Aceton und 20 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 24,75 Stunden Reaktionszeit wird mit 0,2 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton nachinitiiert. Nach 28,5 und 32 Stunden wird mit jeweils 50 g Aceton verdünnt. Nach 48 Stunden wird mit 0,2 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton nachinitiiert. Nach 55,5 Stunden werden 20 g Aceton hinzugegeben und nach 72 Stunden wird die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen.
[0123] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 41.900 \text{ g/mol}$ und $M_w = 77.400 \text{ g/mol}$.
[0124] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 μm dicke geprimerte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Masseauftrag bei 100 g/m².
[0125] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

Ergebnisse

- [0126] Als Beispiele seien im folgenden noch mal zur Übersicht die Zusammensetzungen der einzelnen Polymere in Tabelle 1 zusammengefasst:

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel	Materialien		
1	[PS]-[P80%-EHA-co-20%SMA]-[PS]		
	6.5%	87%	6.5%
2	[PS]-[P80%-BA-co-20%SMA]-[PS]		
	6.5%	87%	6.5%
3	[PS]-[P69.5%-EHA-co-30%SA-co-0.5%AS]-[PS]		
	6.5%	87%	6.5%
4	[PS]-[P65%-EHA-co-35%SA]-[PS]		
	9%	82%	9%
5	[PS]-[P65%-EHA-co-35%SA]-[PS]		
	12%	76%	12%
6	[P50%-EHA-co-50%AS]-[PEHA]-[P50%-EHA-co-50%AS]		
	10%	80%	10%

PS = Polystyrol

[] = Polymerblock

EHA = 2-Ethylhexylacrylat

SMA = Stearylmethacrylat

BA = n-Butylacrylat

SA = Stearylacrylat

AS = Acrylsäure

% = Gewichtsprozent

[0127] Die in Tabelle 1 angegebenen Werte jeweils unterhalb der Polymerzusammensetzung beziehen sich auf die gewichtsprozentuale Zusammensetzung der einzelnen Polymerblöcke. Polystyrol liegt in den Beispielen 1 bis 5 immer als Homopolymerendblock vor. Variert wurde nur der prozentuale Anteil am Gesamtpolymer. In den Beispielen 1 bis 3 wurde die Zusammensetzung des Mittelblocks variiert. Beide Variationen führen durch die Veränderung der Oberflächenspannung der einzelnen Polymere, durch die unterschiedlichen Molekulargewichte sowie der unterschiedlichen starken Ausbildung von Hartblockdomänen zu veränderten klebtechnischen Eigenschaften.

[0128] In Beispiel 6 wurden die Endblöcke Polystyrol durch ein Copolymerisat aus 50% Acrylsäure und 50% 2-Ethylhexylacrylat substituiert. Der Mittelblock besteht aus reinem Poly-2-Ethylhexylacrylat.

[0129] Zunächst wurden die klebtechnischen Eigenschaften dieser Blockcopolymer bestimmt. In der folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 2

Beispiel	KK auf Papier sofort [N/cm]	KK auf Papier nach 72 h [N/cm]	Reversibilität von sich selbst
1	3,7	4,3	sehr gut
2	4,2	4,6	sehr gut
3	3,4	3,2	gut
4	1,7	1,6	sehr gut
5	0,5	0,2	sehr gut
6	0,6	0,6	gut

KK = Klebkraft in N/cm

Alle Muster bestanden den Test der Reversibilität. Mit der Beurteilung sehr gut und gut wurde nur der sensorische Kraftaufwand der Prüfperson beurteilt, der benötigt wurde, um die Klebestreifen voneinander zu trennen

[0130] Die in der Tabelle 2 aufgelisteten Daten verdeutlichen, daß sich die Polymere als sehr reversible Haftklebemassen einsetzen lassen. Der Test der Reversibilität von sich selbst stellt dabei höchste Anforderungen an die Haftklebemasse und wird von den Beispielen 1 bis 6 klar bestanden. Wenn eine Haftklebemasse diesen Test besteht, so ist sie auch reversibel von Substraten wie Stahl, Polyethylen, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat und vielen anderen Kunststoffen und Werkstoffen ablösbar. Das besondere an diesen Beispielen ist, daß die im Sinne der erfindungsgemäßen Haftklebesysteme eingesetzten Haftklebemassen nicht zusätzlich vollflächig vernetzt wurden und ohne eine zuvor oder anschließende Strukturierung beschichtet wurden. Zudem ist der gewählte Masseauftrag von 100 g/m² für reversible Massen sehr hoch.

[0131] Ein weiterer schwieriger Test für reversible Haftklebemassen ist die Verklebung auf Papier, da hier beim Entfernen von Haftklebebändern sehr häufig Ausrisse beobachtet werden. Daher wurden die Beispiele 1 bis 6 ebenfalls auf konventionellem graphischem Papier verklebt und die Klebkraft auf diesem Substrat bestimmt. Alle 6 Beispiele zeigten keine Ausrisse bei einer festgelegten Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/min. Weiterhin verdeutlichen die Klebkräfte, dass durch Wahl der Polymerblöcke sowie deren Zusammensetzung und gewichtsprozentualen Zusammensetzung des gesamten Systems die Klebkräfte auf Papier gesteuert werden können. Da in der Regel Verklebungen für einen längeren Zeitraum vorgenommen werden, wurde ebenfalls das Aufziehverhalten bei Raumtemperatur beurteilt. In diesem Test wurden die Haftklebemassen für 72 h unter Normbedingungen (23°C, 50% Luftfeuchtigkeit) verklebt und anschließend die Klebkraft auf dem selben graphischen Papier bestimmt. Der Vergleich an den Frischwerte zeigt, daß die reversiblen erfindungsgemäßen Polymere ebenfalls ein nur sehr geringes Aufziehverhalten aufweisen, da die Klebkräfte kaum oder gar nicht über die Zeit ansteigen. Weiterhin wurden in diesem Test ebenfalls keine Papierausrisse festgestellt.

[0132] Zur Klärung dieses Verhaltens wurden von zwei ausgewählten Beispielen AFM-Aufnahmen angefertigt. Die AFM-Methode wird in Test E sowie der dort zitierten Literatur erklärt. Die Methode tastet mit einem Cantilever die Haftklebemassoberfläche ab und differenziert über die Kraft, die benötigt wird, um die Cantilever-Spitze in die Haftklebemasse einzudrücken und wieder herauszuziehen, zwischen harten und weichen Domänen. Die Beispiele 4 und 5 wurden einem solchen Test unterzogen und die erhaltenen Bilder sind in der Abb. 4 und 5 dargestellt.

[0133] Die Abb. 4 und 5 verdeutlichen die Oberflächenstruktur der erfindungsgemäßen Polymere. Die dargestellten hellen Bereiche stellen die Hartblöcke dar, die dunklen Segmente die Weichblöcke. Die Polymere sind im Topographie-Modus dargestellt. In beiden AFM-Abbildungen ist zu erkennen, dass sich ein mikrophasensepariertes System ausgebildet hat. Durch die harten Domänen entsteht eine Art "Siebdruckeffekt". Durch die Selbstorganisation stellt sich der "Siebdruck" von selbst ein. Die Harddomänengröße kann durch den Gewichtsanteil des Hartblockpolymers gesteuert werden. Die abgebildeten Domänen besitzen einen Durchmesser von ca. 10 bis 20 nm. Eine solche Nanostrukturierung mit technischen Mitteln zu erreichen, ist äußerst aufwendig. Daher weist dieses Verfahren klare Vorteile gegenüber den in dem Stand der Technik aufgelisteten Verfahren. Weiterhin kann die Reversibilität der Hartblockdomänen durch Herabsetzen der Oberflächenspannung noch weiter gesteigert werden.

[0134] Die erfindungsgemäßen Haftklebesysteme zeichnen sich durch Haftklebemassen aus, welche reversibel aus sich selbst heraus sind (vgl. Test C). Es kommt zur Ausbildung gut haftklebender neben nicht oder kaum klebenden Domänen. Es lassen sich zwei Haftklebemassen masseseitig verkleben und dann ohne weitere Beschädigung wieder lösen. Die Reversibilität resultiert dabei bevorzugt durch eine selbstorganisierte Mikrophasenseparierung der auf dem Blockcopolymer basierenden Haftklebemasse. Die Entfernung der Haftklebemasse vom Substrat erfolgt rückstandsfrei und ohne Zerstörung des Substrats, beispielsweise von Papier.

Patentansprüche

1. Haftklebesysteme für reversible Verklebungen, mindestens enthaltend eine Haftklebemasse auf Basis von zu mindest einem Blockcopolymer, wobei die Gewichtsanteile der Blockcopolymer in Summe zumindest 50% der Haftklebemasse ausmachen, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-

DE 101 53 713 A 1

)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweisen und wobei

5 P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweist,
die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind,
dadurch gekennzeichnet, daß

10 die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

2. Haftklebesysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufbau zumindest eines Blockcopolymers durch eine oder mehrere der folgenden allgemeinen Formeln beschrieben werden kann:

15 P(A)-P(B)-P(A) (I)

P(B)-P(A)-P(B)-P(A)-P(B) (II)

[P(B)-P(A)]_nX (III)

20 [P(B)-P(A)]_nX[P(A)]_m, (IV),

wobei n = 3 bis 12, m = 3 bis 12 und X einen multifunktionellen Verzweigungsbereich darstellt

25 wobei die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,

wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweisen

30 die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

35 3. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Blockcopolymer einen symmetrischen Aufbau derart aufweist, daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(A) und/oder daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(B) vorliegen.

40 4. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Blockcopolymer eines oder mehrere der folgenden Kriterien aufweist:

– eine Molmasse M_n zwischen 10.000 und 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 30.000 und 400.000 g/mol, be-

sonders bevorzugt zwischen 50.000 und 300.000 g/mol,

– eine Polydispersität D = M_w/M_n von nicht mehr als 3,

einen Anteil der Polymerblöcke P(A) zwischen 5 und 49 Gew.-%, bevorzugt zwischen 7, 5 und 35 Gew.-%, insbesondere zwischen 10 und 30 Gew.-% bezogen auf die Triblockcopolymerzusammensetzung

– eine oder mehrere aufgepropfte Seitenketten.

45 5. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Kettenlängen der Polymerblöcke P(A) zu denen der Polymerblöcke P(B) so gewählt wird, daß die Polymerblöcke P(A) als disperse Phase ("Domänen") in einer kontinuierlichen Matrix der Polymerblöcke P(B) vorliegen, insbesondere als kugelförmige oder verzerrt kugelförmige oder zylinderförmige Domänen.

6. Reversible Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebemasse ein Polymerblend eines oder mehrerer Blockcopolymere entsprechend den vorstehenden An-

50 sprüchen darstellt mit zumindest einem Diblockcopolymer P(A)-P(B),

wobei die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,

wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweisen,

55 und wobei die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen,

und/oder mit zumindest einem Polymeren P'(A) und/oder P'(B),

60 wobei die Polymere P'(A) Homo- und/oder Copolymer aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymere P'(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,

wobei die Polymere P'(B) Homo- und/oder Copolymer aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymere P'(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweisen,

65 wobei die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) bevorzugt mit den Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B) mischbar sind,

und wobei die Polymere P'(A) und P'(B) eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

7. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Diblockcopolymer eines oder mehrere der folgenden Kriterien aufweist:

DE 101 53 713 A 1

- eine Molmasse M_n zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 30.000 und 300.000 g/mol,
- eine Polydispersität $D = M_w/M_n$ von nicht mehr als 3,
- einen Anteil der Polymerblöcke P(A) zwischen 3 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 35 Gew.-% bezogen auf die Diblockcopolymerzusammensetzung.
- eine oder mehrere aufgepropfte Seitenketten.

8. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere B für die Polymerblöcke P(B) und/oder für die Polymere P'(B) Verbindungen aus den folgenden Gruppen gewählt werden:

- 75 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate der allgemeinen Struktur (VI)



wobei $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^2 = \text{H}$ oder lineare, verzweigte oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 30, insbesondere mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt,

- 0 bis 25 Gew.-% Vinylverbindungen, welche bevorzugt funktionelle Gruppen enthalten

9. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebemasse Klebharze beigemischt sind, insbesondere solche, die mit den Polymerblöcken P(B) verträglich sind, bevorzugt zu einem Gewichtsanteil bis zu 40 Gew.-%, sehr bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Haftklebemasse, und/oder daß der Haftklebemasse Weichmacher, Füllstoffe, Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt sind.

10. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen einschichtigen Produktaufbau, wobei die Schicht aus einer Haftklebemasse entsprechend einem der vorangehenden Ansprüche besteht.

11. Häftklebesysteme nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch einen mehrschichtigen Produktaufbau, insbesondere einem zwei- oder dreischichtigen Produktaufbau, wobei zumindest eine der Schichten aus einer Haftklebemasse entsprechend einem der vorangehenden Ansprüche besteht und bevorzugt eine Dicke von mindestens 10 μm , besonders bevorzugt von mindestens 25 μm aufweist, und wobei bevorzugt eine der weiteren Schichten aus einem Elastomer besteht.

12. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch zumindest eine Trägerschicht.

13. Verwendung von haftklebrigen Systemen, welche mindestens eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer enthalten, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweisen und wobei

P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen, P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweist, die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind, und die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen, für reversible Verklebungen.

14. Verwendung nach Anspruch 13 für Verklebungen auf Papier.

15. Verwendung nach zumindest einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Haftklebemasse zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12 entspricht.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

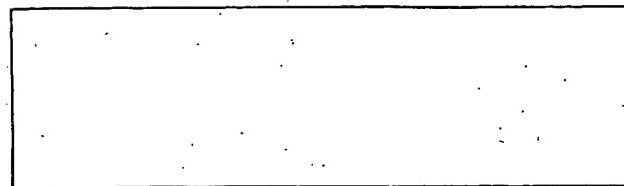
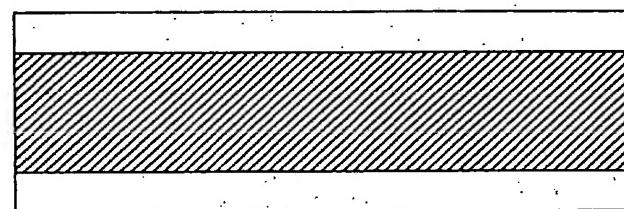
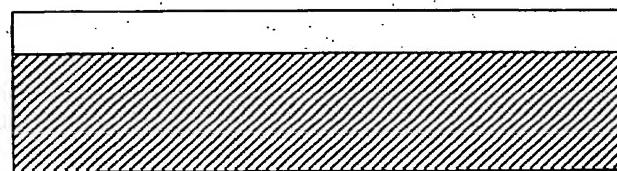


Fig. 1



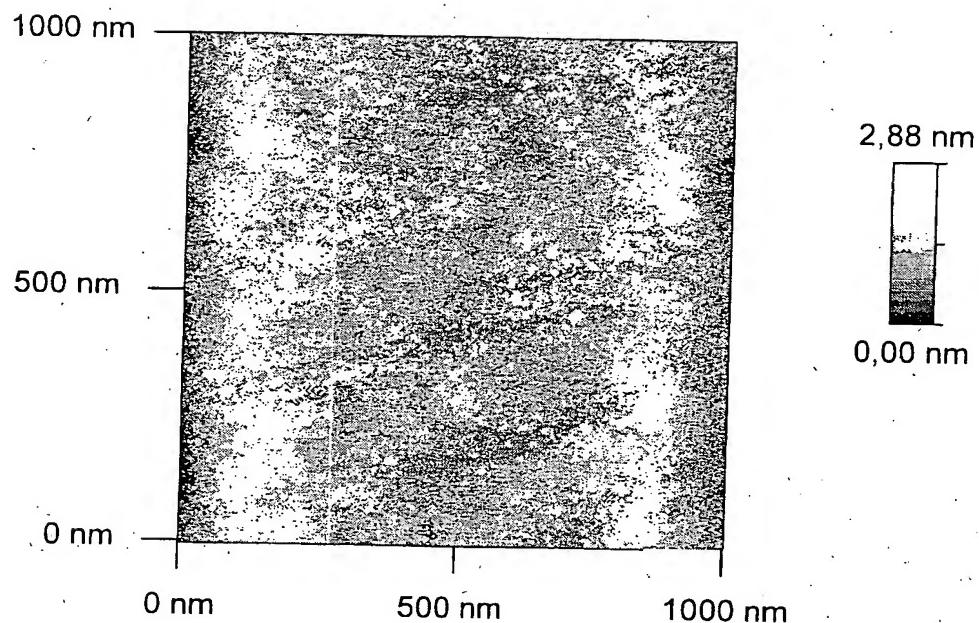
a
b
a'

Fig. 2



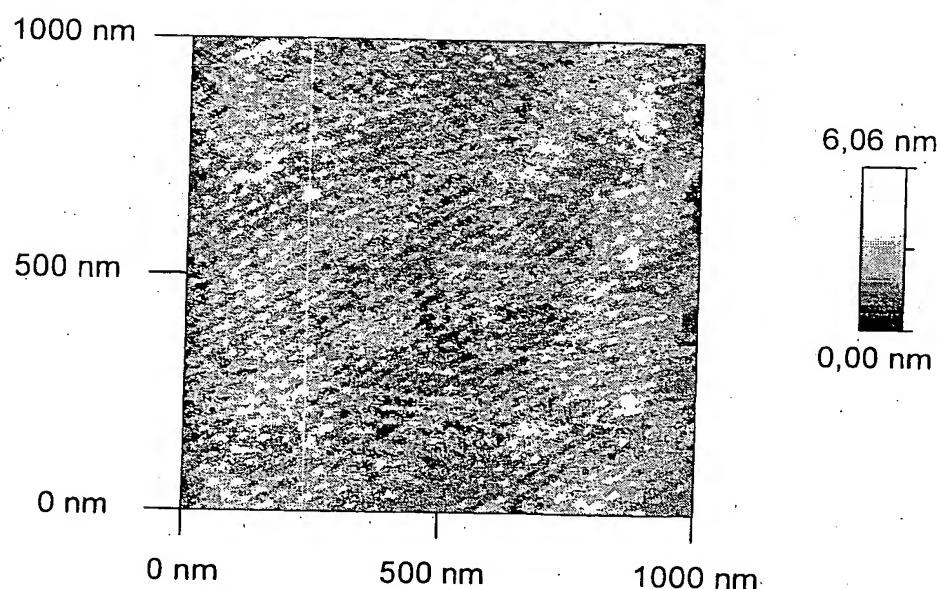
a
b

Fig. 3



AFM-Bild von Beispiel 4

Fig. 4



AFM-Bild von Beispiel 5

Fig. 5